

論 文

コロナ荷電立体規則性ポリメタクリル酸メチルの電荷減衰,
熱刺激脱分極電流および充, 放電電流

大原 啓司*

(1986年1月22日受理)

Charge Decay, Thermally Stimulated Depolarization Current and
Charging and Discharging Current of Stereoregular Polymethyl
Methacrylate Films Charged by Corona

K. OHARA*

(Received January 22, 1986)

Charge decay, thermally stimulated depolarization current (TSDC), and charging and discharging currents (I) were measured for negatively corona-charged atactic (α -), syndiotactic (s -) and isotactic (i -) polymethyl methacrylate (PMMA) films in order to investigate the stereoregularity dependence of these electric properties of PMMA. Surface charge density just after the corona-charging, and current values of TSDC peak and I of s -PMMA were smaller than those of α - and i -PMMA. The results suggest that the effect of rotational orientation of polar groups in s -sequences on such properties is comparatively small due to the larger steric hindrance of polar side groups. The shortest time constant among three time constants obtained from the charge decay data and the longest time constant evaluated from the time dependence of I were approximately equal to the time constant obtained from the negative TSDC peak observed in lower temperature region. This indicates that the orientation and disorientation of i -sequences contribute to these phenomena even when the content of i -sequence is low. The anomalous current was observed in I , which was explained by the variation of potential gradient in the films. Charge mobility in stereoregular PMMA was also discussed.

1. はじめに

高分子薄膜の帶電性（帶電電荷量、極性、電荷の安定性）は、電荷の種類すなわち、(1)電子性かイオン性か、(2)正電荷か負電荷かに依存するばかりではなく、(3)分子の化学組成（極性基の有無）、(4)結合形式（分子鎖中の一次結合、くり返し単位の立体配置）、(5)分子鎖の集合状態（結晶、非結晶）など高分子の性質に影響される。たとえば、金属・高分子間の接触、摩擦で発生する電荷は電子に起因するものと考えられるが¹⁾、帶電電荷の大きさと極性は分子鎖中の置換基の種類により異なる。分子鎖の骨格が同じ場合、導入された置換基の電子供与性が大きいほど正に帶電しやすい²⁾。またコロナ荷電の場合、帶電の主因はイオンであり³⁾、帶電電荷の極性は正

または負である。

ポリメタクリル酸メチル熱エレクトレットの熱刺激脱分極電流は、極性基の立体配置により異なる⁴⁾。さらに結晶性高分子では結晶相と非結晶相とが混在し、その界面に電荷が捕獲されやすく⁵⁾、ポリエチレンでは結晶相中にも電荷が侵入し安定化されると報告されている⁶⁾。

この報告では、帶電電荷の挙動と高分子中の極性基の立体配置との関係を調べるために、負コロナ荷電立体規則性ポリメタクリル酸メチル薄膜のコロナ照射面とその反対側の面での電荷の極性と減衰、充、放電電流、熱刺激脱分極電流を測定した結果を述べる。

2. 実験

2.1 試料

市販 (General Science Corporation) のアタクチック (α -), シンジオタクチック (s -), アイソタクチック (i -) ポリメタクリル酸メチル (PMMA)*1 を試料として用いた。 α -, s -PMMA ではそれらのアセトン溶液をガラス板

* 信州大学繊維学部機能機械学科 (386 上田市常田 3-15-1)
Department of Functional Machinery and Mechanics,
Faculty of Textile Science and Technology,
Shinshu University, 15-1, Tokida 3-chome, Ueda,
386 Japan

表1 試料 PMMA の性質

Table 1 Properties of used PMMA.

Samples	Tacticity content (%)			T_g (°C)	ϵ (18°C, 1 kHz)	Thickness (μm)
	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>s</i>			
<i>a</i> -PMMA	7.6	37.5	54.9	97	2.38	27-30
<i>s</i> -PMMA	4.3	16.2	79.5	120	2.31	35-40
<i>i</i> -PMMA	92.3	4.1	3.6	53	1.98	35-40

上に流し、デシケータ中に 170 時間静置し溶媒をゆっくりと蒸発させた後、 10^{-5} Torr の真空中で 240 時間残留溶媒を取り除いて製膜し、ガラス板から剥離して薄膜を得た。*i*-PMMA では結晶化のため非常にもらい薄膜が得られガラス板からの剥離が困難なため、ガラス板上に敷いたアルミ箔上で上記と同様に製膜し、アルミ箔を静かに剥離した。これらの薄膜 (40×50 mm) を用いて実効表面電荷密度、充、放電電流を測定した。熱刺激脱分極電流測定用の薄膜は、各 PMMA のアセトン溶液を平らな円形銅板（直径 22 mm、厚さ 8 mm）上に流して同様に製膜して得た。測定に際してこの銅板を接地電極としてそのまま用いた。

得られた薄膜の厚さ、 18°C 、1 kHz で測定した比誘電率 (ϵ)、ガラス転移温度 (T_g)、90 MHz FFTNMR で測定した立体規則度（トリアド表示）^{*1}を表1に示した。なお、これらの試料の結晶化度は測定していない。

2.2 荷電方法

前記の大きさの薄膜を接地平板電極上に置き、平板電極とその上 20 mm に支持した針電極との間に -8 kV の直流電圧を印加し、室温 ($15 \sim 18^\circ\text{C}$) で 30 秒間コロナ荷電を行なった。熱刺激脱分極電流測定用試料では、製膜時に使用した銅板をそのまま接地電極とし、上記と同じ条件でコロナ荷電した。以下では針電極に面した薄膜表面（荷電面）を S1 面、平板電極に接した表面を S2 面と呼ぶ。

2.3 測定方法

実効表面電荷密度 (σ^*) および熱刺激脱分極電流 (TSDC) の測定方法は前報^{7,8)}に示した方法と同じであ

る。電荷減衰は室温で最高 200 時間まで測定した。TSDC 測定時の昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。充、放電電流はガード電極を備えた銅製主電極と銅製対電極間に試料薄膜をはさみ、図3中に付記した測定回路を用い室温で 200 V の直流電圧を印加し、流れる電流を高感度電流計（タケダ理研 TR-8641）で 30 分間測定した。このときの電界強度は、*a*-, *s*-, *i*-PMMA に対しそれぞれ $7.1, 5.0, 5.0$ MV/m である。薄膜表面には真空蒸着などの処理を行なわず、電極を機械的に接触させて TSDC、充、放電電流を測定した。したがって、この場合の電極はブロッキング電極と考えられる。

3. 実験結果と考察

3.1 表面電荷の極性と減衰

コロナ荷電した薄膜の S1 面、S2 面での σ^* の時間依存性の一例を図1に示した。時間軸の目盛は 10 時間経過後変えてある。各記号で示されているのは測定値であり、実線は後述の方法による計算曲線である。

どの試料においても S1 面上の電荷の極性は負であり、S2 面上の電荷の極性は正である。接地平板電極上に薄膜を直接置いて負コロナ荷電をした場合、針電極に対向した面はつねに負に、接地電極に接した面は正に帶電するという傾向は、ポリスチレン (PS)⁸⁾、ポリ塩化ビニル (PVC)⁹⁾ でも観測され、物質には依存しないことを示す。S1 面、S2 面上の電荷は時間の経過とともにほぼ対称的に減衰した。各試料の σ^* は初期の 10 分以内では非常に速い減衰を示し、その後ゆっくりと減衰した。測定開始時 ($t=0$) の σ^* の値は *a*-, *i*-, *s*-PMMA の順に小さい。これらの傾向には再現性がある。

帶電電荷は一般に指數関数的に減衰する。カルナウバワックス¹⁰⁾、PVC⁹⁾ の電荷減衰は 3 個の指數関数の和で、ポリエチレンテレフタレート¹¹⁾、PS⁸⁾ では 2 個の指數関数の和で記述しうると報告されている。ここでは後述のように TSDC (昇温による電荷減衰) に 3 個のピークが観測されたことから、PMMA の電荷減衰は 3 個の指數関数の和で表わされると仮定し、式(1)が図1の実測値を中央誤差 2% 以下で再現するように時定数 τ_i

*1 PMMA の化学式は $-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{COOCH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\right)_n = -\left(\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ | \\ \text{X} \end{array}\right)_n$ で表わされるが、その極性基 $\text{X}=\text{COOCH}_3$ が主鎖に対して XXX のように配列したものをアイソタクチック鎖、 X X のように交互に配列したものをシンジオタクチック鎖、 X X のように無秩序に配列したものをヘテロ(ア)タクチック鎖といい、分子鎖中のそれらの割合を立体規則度という。

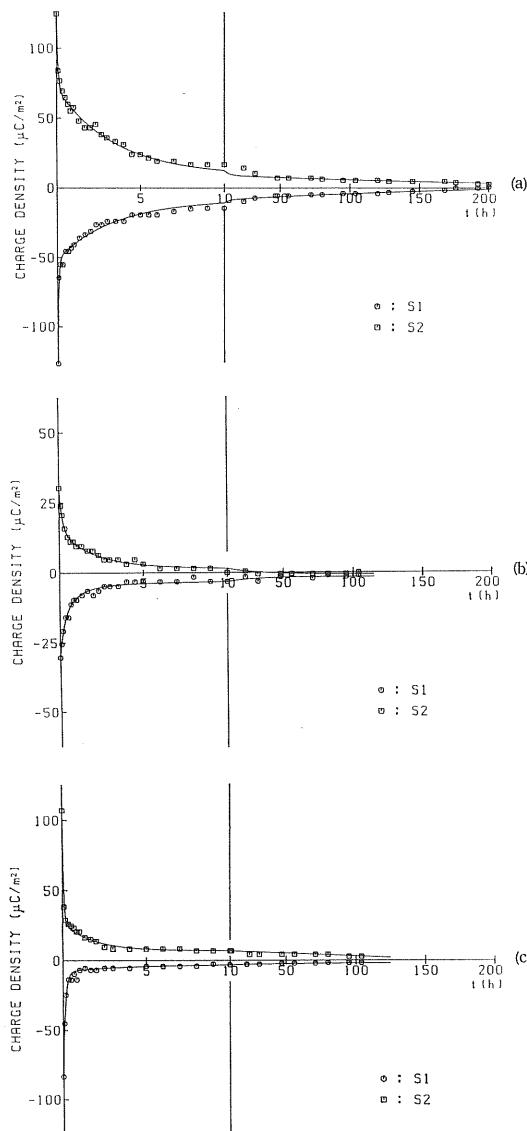


図1 室温でコロナ荷電した立体規則性 PMMA 薄膜の電荷減衰曲線
(a) α -, (b) s -, (c) i -PMMA.

Fig. 1 Charge decay curves of stereoregular PMMA films charged by corona at room temperature.

定数 A_0 , C_i を決定した。

$$\sigma_t^*/\sigma_0^* = A_0 + \sum_{i=1}^3 C_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1)$$

ここで σ_0^* , σ_t^* は時間 $t=0$, $t=t$ における実効表面電荷密度 (全電荷) であり, A_0 , C_i は, それぞれ時定数が無限大的電荷減衰に関与している電荷および時定数 τ_i で減衰する電荷が, 測定初期 ($t=0$) において全電荷に対して占める割合を表わす定数である。これらの計

算は, 式(1)において $A_0=0$, $i=2$ の場合に対する Gibbings の方法¹²⁾を式(1)に適用できるよう修正して行なった。 α -, s -, i -PMMA についてそれぞれ異なる3枚の薄膜を用い測定した減衰曲線から得られた各定数の平均値を表2に示した。また図1の実線は各曲線について得られた定数と式(1)を用いて σ^* と t の関係を描いたものである。

試料中に捕獲準位が存在する場合も, また存在しない場合も¹³⁾, 表面電位の初期減衰から式(2)^{14,15)}を用いて電荷の移動度 μ を求めることができる。

$$-(dV/dt)|_{t=0} = (\mu/2)(V_0/x)^2 \quad (2)$$

ここで V_0 は $t=0$ における表面電位, x は試料の厚さである。また式(2)と Gubkin の理論¹⁶⁾から, 実効表面電荷密度と移動度の関係は式(3)で表わされる⁹⁾。

$$\mu = -(2x^2/K\sigma_0^*) (d(\sigma_t^*/\sigma_0^*)/dt)|_{t=0} \quad (3)$$

$$K = -(x_1/\varepsilon_0)/(1 + (\varepsilon x_1/x)) \quad (4)$$

ここで σ_0^* , σ_t^* は実効表面電荷密度の初期値および時間 t での値である。また K は式(4)で表わされ, 実効表面電荷密度測定時の試料表面・電極間距離 ($x_1=1$ mm)⁸⁾, 試料の比誘電率 (ε), 自由空間の誘電率 (ε_0) を用い算出される定数であり, α -, s -, i -PMMA に対しそれぞれ -1.29×10^6 , -1.92×10^6 , -2.24×10^6 V·m²/C の値を取る。

ここではまず測定された全電荷減衰の初期勾配と式(3)を用い移動度 μ_0 を求めた。この μ_0 はいくつかの電荷減衰過程が重畠した全電荷減衰に対する移動度^{18,17)}である。全電荷減衰曲線は異なる時定数をもつ3個の電荷減衰過程に分離された(表2)。もしこれらの素過程が異なる3種の電荷減衰機構に対応するとすれば、分離されたそれぞれの素過程における電荷の移動度を算出できる。すなわち、各素過程に対する式 $\sigma_{it}^*/\sigma_0^* = C_i \exp(-t/\tau_i)$ と各曲線について得られた C_i , τ_i の値から σ_{it}^*/σ_0^* を算出し、式(3)を用いて μ_i を求めた。それぞれの PMMA について得られた移動度を表3に示した。

表2に示したように、PMMA の立体規則性、観測面の違いにかかわらず、桁の異なる3個の時定数が得られた。各定数の値には立体規則性の差が反映していると考えられる。とくに、 s -PMMA の τ_1 , τ_2 は他の PMMA より小さく、 τ_3 の値は大きい。後述(3.2 および 3.3)のように、 τ_3 が極性基配向の時定数とすれば、 s -PMMA の場合、側鎖の立体障害により主鎖の自由回転に対する束縛が他の PMMA に比して大きく、極性基の配向に時間を要し τ_3 が大きくなると考えられる。また i -PMMA の S 1 面の C_3 の値、すなわち荷電直後に速く減衰する電荷の割合が非常に大きく、電荷がすぐに一定の

表2 室温コロナ荷電 PMMA の電荷減衰定数 (τ_i : 時間)Table 2 Decay constants of PMMA charged by corona at room temperature (τ_i : h).

		$A_0 \times 10^2$	$C_1 \times 10^2$	τ_1	$C_2 \times 10^2$	τ_2	$C_3 \times 10^2$	$\tau_3 \times 10^2$
<i>a</i> -PMMA	S1	-(4.2 ± 1.4)	12 ± 1	228 ± 46	33 ± 2	3.4 ± 0.2	66 ± 2	7.2 ± 0.2
	S2	2.7 ± 1.9	4.4 ± 2.4	113 ± 61	49 ± 0	3.6 ± 0.2	44 ± 1	8.1 ± 0.1
<i>s</i> -PMMA	S1	6.2 ± 0.8	6.7 ± 2.0	23 ± 7	35 ± 1	1.2 ± 0.1	52 ± 2	30 ± 1
	S2	-(2.2 ± 0.3)	9.0 ± 3.0	19 ± 3	44 ± 2	2.1 ± 0.4	49 ± 1	18 ± 0
<i>i</i> -PMMA	S1	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.5	71 ± 25	5.1 ± 0.9	4.7 ± 2.6	91 ± 0	13 ± 0
	S2	-(25 ± 24)	4.5 ± 1.8	192 ± 64	20 ± 2	2.2 ± 0.3	75 ± 2	6.9 ± 0.2

表3 コロナ荷電 PMMA の各電荷減衰素過程 (μ_i)、全電荷減衰 (μ_e) における電荷の移動度 ($m^2/V \cdot s$)Table 3 Mobilities ($m^2/V \cdot s$) obtained for divided three processes (μ_i) and whole charge decay (μ_e) of corona-charged PMMA.

		$\mu_1 \times 10^{18}$	$\mu_2 \times 10^{16}$	$\mu_3 \times 10^{14}$	$\mu_e \times 10^{14}$
<i>a</i> -PMMA	S1	3.7 ± 1.6	8.0 ± 0.5	5.8 ± 2.2	1.9 ± 0.8
	S2	2.2 ± 1.0	7.4 ± 2.2	3.0 ± 0.9	1.1 ± 0.8
<i>s</i> -PMMA	S1	71 ± 23	60 ± 6	3.6 ± 0.7	2.3 ± 0.5
	S2	81 ± 52	46 ± 7	5.7 ± 1.0	3.1 ± 1.0
<i>i</i> -PMMA	S1	4.5 ± 2.9	0.17 ± 0.10	8.6 ± 4.2	6.4 ± 2.0
	S2	3.4 ± 1.3	12 ± 7	13 ± 6	6.6 ± 1.7

値になると対応する。*a*, *s*-PMMA における S 1 面の電荷減衰に寄与しているのは、 τ_2 , τ_3 の過程 ($C_2 + C_3 = 0.99$, 0.87) であるが、時定数のより大きい τ_2 が関与 ($C_2 = 0.33$, 0.35) しているため、観測された全電荷の減衰速度は *i*-PMMA より小さい。このように、全電荷減衰曲線の形は時定数の値ばかりではなく、各減衰過程に関与する電荷の割合にも支配され、これらは荷電条件、物質の構造などに依存して変化する。

s-PMMA の S 2 面での電荷減衰に見られるように、減衰過程で電荷の極性が変化することがある。この場合、 A_0 は負の値を取る。*a*-PMMA の S 1 面、*i*-PMMA の S 2 面に対し得られた A_0 の値は負である(表2)。したがって、これらの電荷減衰において測定時間をさらに長くすれば極性の変化が生ずると予想される。

表3に示したように、各 PMMA で桁の異なる 3 個の移動度が算出され、それぞれの値は立体規則性の違いを反映している。全電荷減衰の測定値から求められた μ_e は、分離された素過程中、最も減衰の速い素過程に対する μ_3 より小さい。これは、最も速く減衰する過程に、より遅い減衰過程の影響が重畠しており、全電荷減衰の初期勾配が小さく観測されるためである。

これまでに、電荷減衰の初期勾配から高密度ポリエチ

レンで $10^{-16} \sim 10^{-13} m^2/V \cdot s^{18,19}$ 、テフロンで $10^{-15} \sim 10^{-13} m^2/V \cdot s^{17,20}$ 、*a*-PMMA で $10^{-14} \sim 10^{-12} m^2/V \cdot s^{21}$ のように同じ物質でも桁の異なる値が報告されている。これらはすべて、この報告における μ_e に相当し、試料内部の多くの捕獲準位の影響を受けた移動度¹⁷⁾と考えられる。したがって、これらの場合でも本報告で示したように測定された全電荷減衰曲線から各素過程を分離することにより、電荷減衰に寄与している各素過程あるいは各捕獲準位に関係している電荷の移動度を求めることができる。

3.2 热刺激脱分極電流の放置時間依存性

3.1 で測定した実効表面電荷の減衰は不安定な表面電荷の減衰ばかりではなく、比較的安定な内部電荷（表面層電荷、体積電荷）の減衰をも反映している。また内部電荷の状態は TSDC により調べることができる。ここでは、コロナ荷電後開放状態である時間空気中に放置 (σ^* の減衰測定のときと同じ条件) した薄膜（放置試料）の TSDC を測定し、TSDC と放置時間 (t) の関係を調べた。コロナ荷電は室温で行ない、つねに S 1 面を電流計の入力端子に、S 2 面を接地端子に接続して TSDC を測定した。

図2 (a), (b), (c) にそれぞれ *a*, *s*, *i*-PMMA

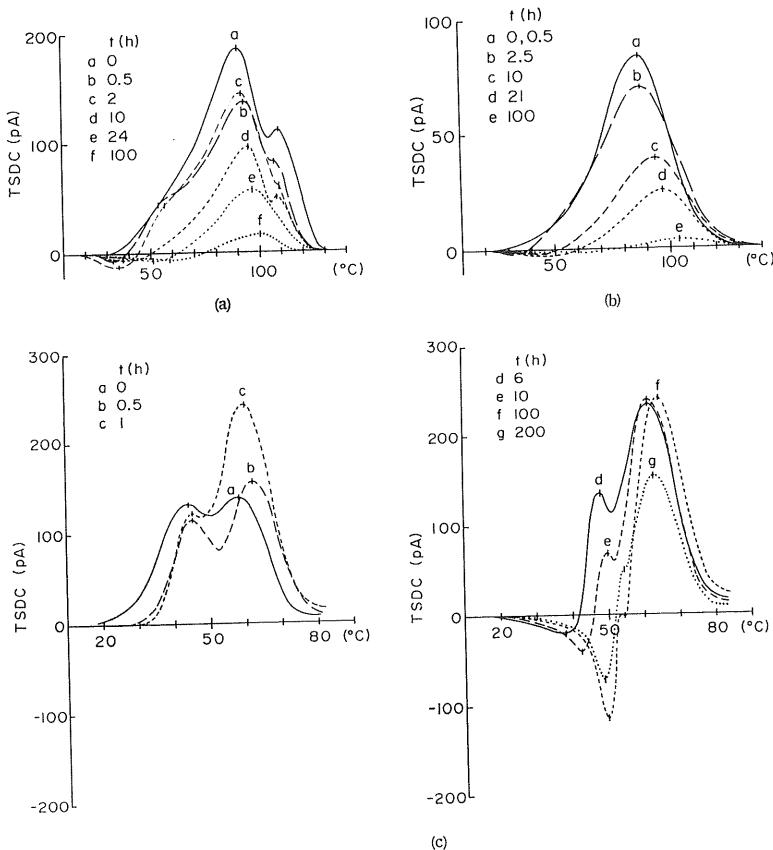


図 2 热刺激脱分極電流の放置時間依存性
(a) α , (b) s , (c) i -PMMA.

Fig. 2 Storage time dependence of TSDC.

の TSDC の放置時間依存性を示した。荷電直後 ($t=0$) の α -PMMA では、 91°C と 110°C に正のピークが観測された。 91°C のピークは放置時間とともに減少し、そのピーク温度は高温側に移動した。 110°C のピークも同様に減少し、放置時間が 24 時間以上になると観測されなかつた。 91°C のピークの低温側の曲線は単調ではなく、 0.5 , 2 時間放置した試料の TSDC では $50\sim60^{\circ}\text{C}$ の間に肩が生じている。放置試料ではこの部分の極性が負に変化し微小なピークを生じ、そのピーク温度は放置時間とともに 33°C (0.5 時間放置) から 60°C (100 時間放置) へ移動した。荷電直後の s -PMMA では 87°C に正のピークを生じ、放置時間に対し α -PMMA と同様な変化をした。また放置試料ではこのピークの低温側の曲線に極性の変化が認められ、放置時間とともに負ピークの温度は 30°C から 63°C へと移動した。 i -PMMA の TSDC では $34\sim50^{\circ}\text{C}$ および $58\sim65^{\circ}\text{C}$ の二つのピークが観測された。後者のピークの極性は放置時間に無関係でつねに正である。 $34\sim50^{\circ}\text{C}$ のピークは放置時間が短

い場合その極性は正であるが、放置時間が長くなると負に変化した。すなわち、まず 34°C と 50°C の間の温度域の低温側で極性変化が始まり、高温側の正ピークの電流値が減少し、ついには全ピークの極性が正から負へと変化した。負ピークの電流値は放置時間とともに大きくなり、ピーク温度は 38°C から 50°C へと移動している。

荷電直後の PMMA の各ピークおよびそれぞれ 0.5 , 2.5 , 6 時間放置した α , s , i -PMMA の低温側の負ピークのピーク温度、また各ピークについて部分加熱法により求められた活性化エネルギーを表 4 に示した。

α -PMMA 热エレクトレット、コロナ带電薄膜の TSDC を測定した例は多い²²⁻²⁴⁾。また立体規則性 PMMA およびステレオコンプレックス热エレクトレットの TSDC も調べられている⁴⁾。それらの結果によると、PMMA の β , α 緩和温度に対応した温度で TSDC ピークが生じ、またホモ電荷の緩和によるピークが観測されている。

コロナ荷電直後の α -PMMA の TSDC には二つのピー

表4 荷電直後 ($t=0$) の PMMA の TSDC ピーク、 t 時間放置試料の低温側負ピークの温度 (T_m : °C) および対応する活性化エネルギー (ΔE : kJ/mol)

Table 4 TSDC peak temperatures (T_m : °C) of PMMA just after charging ($t=0$) and of negative peak in low temperature region of PMMA left in air for t hours, and corresponding activation energy (ΔE : kJ/mol).

t	Negative peak		Shoulder		α -peak		Homo-charge peak	
	T_m	ΔE	T_m	ΔE	T_m	ΔE	T_m	ΔE
α -PMMA	0			50	326	91	119	110
	0.5	33	46					458
s -PMMA	0					87	141	
	2.5	33	38					
i -PMMA	0					44	314	58
	6	38	50					668

クが存在する。このうち低温側の正ピークの温度 (91°C) は α -PMMA のガラス転移温度 (表1) に近い。また s -PMMA についてもピーク温度 (87°C) はそのガラス転移温度の近傍にある。さらにこれらのピークについて得られた活性化エネルギーが α -, s -PMMA に対しそれぞれ 119, 141 kJ/mol (表4) であり、それぞれの熱エレクトレットの α 細和に基づく TSDC ピークから得られた値 (92, 100 kJ/mol)⁴⁾ とほぼ等しい。以上のことから、荷電直後および放置された α -, s -PMMA のそれぞれ 91 ~ 100°C, 87 ~ 104°C のピークは、高分子主鎖の α 細和に対応したピークと考えられる。これらのピークの極性がつねに正であることから、ガラス転移温度に近づくにつれて主鎖のミクロブラウン運動の活性化に伴い、側鎖の極性基 (-COOCH₃) がホモ電荷 (S1面側が負、S2面側が正) の作る電界中で配向する過程でこのピークを生ずると結論できる。また α -PMMA の 110°C のピークは表面層中のホモ電荷が自己電界の中で減衰することに対応すると考えられるが、 s -PMMA では観測されていない。

表1に示したように、 α -, s -PMMA はそれぞれ 54.9, 79.5% のシンジオタクチック連鎖濃度を有する。シンジオタクチック構造は、隣接する極性基が主鎖に対し互いに逆向きの立体配置を取る構造であり (2.1 脚注)，他の PMMA に比して側鎖の立体障害が大きく、主鎖の自由回転が束縛されやすい³²⁾。また、 s -PMMA の構造単位あたりの双極子能率は 1.26 ~ 1.27 D であり他の PMMA (α -: 1.29 ~ 1.35 D, i -: 1.42 ~ 1.46 D) よりも小さい³²⁾。したがって極性基の回転配向が全 TSDC におよぼす効果は小さいと考えられる。実際に図2(a), (b)に見られるように、シンジオタクチック連鎖濃度が小さい α -PMMA の TSDC ピーク電流値のはうが s -

PMMA のそれより大きい。

i -PMMA の TSDC では基本的に二つのピークが観測された。高温側のピークは、そのピーク温度 (58 ~ 65°C) が i -PMMA のガラス転移温度 (53°C) より高く、極性が正であることからホモ電荷の緩和に関係していると考えられる。コロナ荷電直後の試料に見られる 44°C のピークは i -PMMA の α -細和に対応している。長時間放置した試料では、このピークの極性が変化した。これはアイソタクチック連鎖の配向挙動と関連している。すなわち、放置時間が比較的長い場合 (たとえば $t=6$ 時間)，荷電薄膜を開放状態で放置する間にホモ電荷が形成する電界内で極性基の一部 (配向の時定数が小さい極性基で主鎖末端近くに存在するもの、連鎖長の短い部分などを考えればよい) が内部電界方向に配向する。この極性基が TSDC 測定時の加熱過程で脱配向し緩和することにより低温側に負のピークを生ずる。さらに昇温を続けると全極性基が内部電界方向に配向し、負の TSDC に次いで正の TSDC が生ずる。放置時間がより長くなると (たとえば 200 時間)，その間に配向する極性基の割合が大きくなり、50°C 以下のピーク全体の極性は負になる。

前述のように、 α -PMMA では TSDC の低温側に負の小さいピークあるいは正の肩が、また s -PMMA では負の小さいピークが出現した。これらのピーク温度と i -PMMA の極性変化を示すピークの温度、またそれぞれの活性化エネルギーの値 (表4) を比較すると互いに類似していることがわかる。 α -PMMA にはアイソタクチック連鎖が 7.6%，ヘテロタクチック連鎖が 37.5% 含まれ、 s -PMMA にはそれぞれ 4.3, 16.2% 含まれている。したがって α -, s -PMMA の極性変化を伴うピークは、この二つの連鎖に起因すると考えられる。同様に、 α -

PMMA の 50°C 付近の肩および *i*-PMMA の 44°C のピークの活性化エネルギーがほぼ等しいことから、*a*-PMMA の TSDC に肩が出現するのは、アイソタクチック連鎖の存在に関係していると考えられる。

双極子配向の時定数が Arrhenius の式 (式(5)) に従うとすれば、TSDC のピーク温度 (T_m) での時定数は式(6)で表わされる²⁵⁾。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta E/kT) \quad (5)$$

$$\tau_m = k T_m^2 / \beta \Delta E \quad (6)$$

ここで、 $\tau(T)$ 、 τ_0 は温度 T および $T=\infty$ での時定数、 k 、 ΔE 、 β はそれぞれボルツマン定数、活性化エネルギー、TSDC 測定時の昇温速度である。したがって、一定昇温速度で TSDC を測定して T_m と ΔE を求めれば、そのピーク温度での極性基配向の時定数 τ_m を式(6)により算出できる。さらに式(5)が広い温度範囲で成立するとして τ_0 を求めれば、式(5)により任意温度での時定数 $\tau(T)$ が得られる。このようにして *a*- (放置時間 : 0.5 時間)、*s*- (2.5 時間)、*i*- (6 時間) PMMA で得られた TSDC 初期負ピークに対する τ_m はそれぞれ 200, 270, 116 秒と算出され、16°C での時定数は 0.2, 0.4, 0.4 時間となった。これらの値は 3.1 の電荷減衰から得られた最も小さな時定数 τ_0 の値と対応している。

TSDC の測定より、ピーク温度 (T_m) での電荷の移動度 (μ_m) を式(7)を用いて求めることができる⁵⁾。

$$\mu_m = \beta \Delta E \epsilon_0 / 2 Q k T_m^2 \quad (7)$$

また移動度の温度依存性は式(8)で表わされる²⁶⁾。

$$\mu = \mu_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (8)$$

ここで、 Q は T_m にピークを生ずる脱分極過程に関与する電荷量であり、他の記号の意味は前に述べてある。

この式を用いて 0.5 時間放置 *a*-PMMA, 2.5 時間放置 *s*-PMMA, 6 時間放置 *i*-PMMA の TSDC に見られる低温側の負ピークについて 16°C での移動度を算出すると、それぞれ 9.1×10^{-14} , 1.4×10^{-13} , $2.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の値が得られた。これらの値は表 3 に示した μ_0 または μ_e の値に近い。

上記の結果から 3.1 に述べた室温での電荷減衰には時定数の小さい極性基が帶電電荷の作る内部電場中で配向する過程が含まれていると考えられる。

3.3 コロナ荷電試料の充、放電電流

ここでは、室温でコロナ荷電した各 PMMA 薄膜について直流電界下での充、放電電流を測定した。従来、非荷電高分子薄膜の低電界下での充、放電電流は互いに極性が異なり、かつ対称的な挙動（正常電流）を示すことが知られている。しかし、コロナ荷電後測定した場合²⁷⁾や、非荷電試料に充、放電過程をくり返した場合²⁸⁾、放電電流の極性が測定中に変化（異常電流）することが見

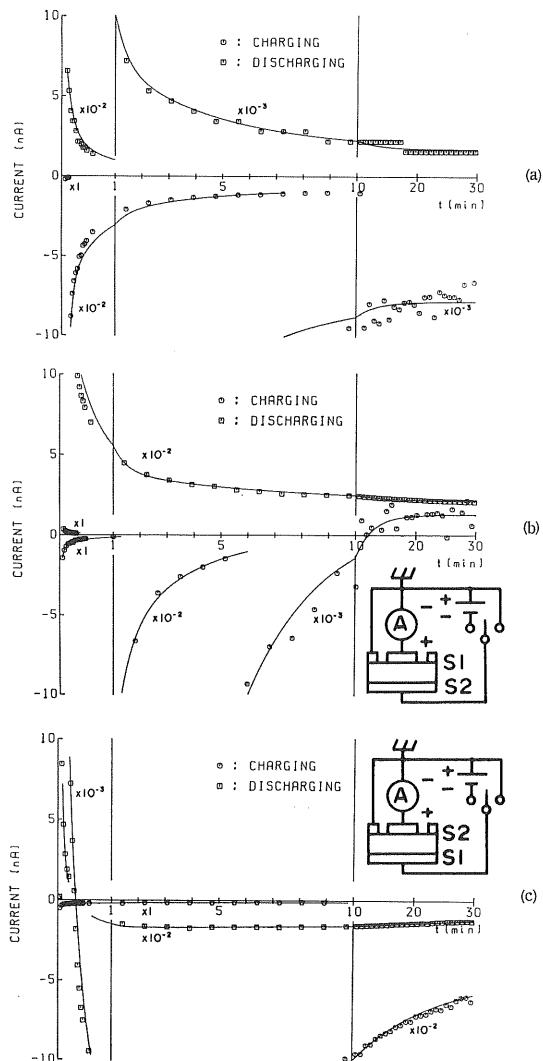


図 3 *a*-PMMA の充、放電電流曲線

非荷電薄膜(a), コロナ荷電薄膜の荷電面(b), 裏面(c)について
図中の回路により測定。印加電圧は直流 200 V.

Fig. 3 Charging and discharging currents of *a*-PMMA measured by the circuit in the figure for uncharged film (a), charged (b) and back surface (c) of corona-charged films. Applied voltage was d.c. 200 V.

いだされており、薄膜表面から注入された電荷により内部電界が変化するためと説明されている。

図 3, 4, 5 にそれぞれ *a*-、*s*-、*i*-PMMA についての測定結果を示す。時間軸は 0 ~ 1 分, 1 ~ 10 分, 10 ~ 30 分の間に目盛を変えてある。電流値は縦軸の値に各曲線に付記されている係数を乗じた値である。放電電流は、充電電流の測定終了後、外部電場を切った時点を放電電流の原点 ($t=0$) として描いてある。図中の実線は、3.1 の電荷減衰の場合と同じ方法で得られた計算曲線で

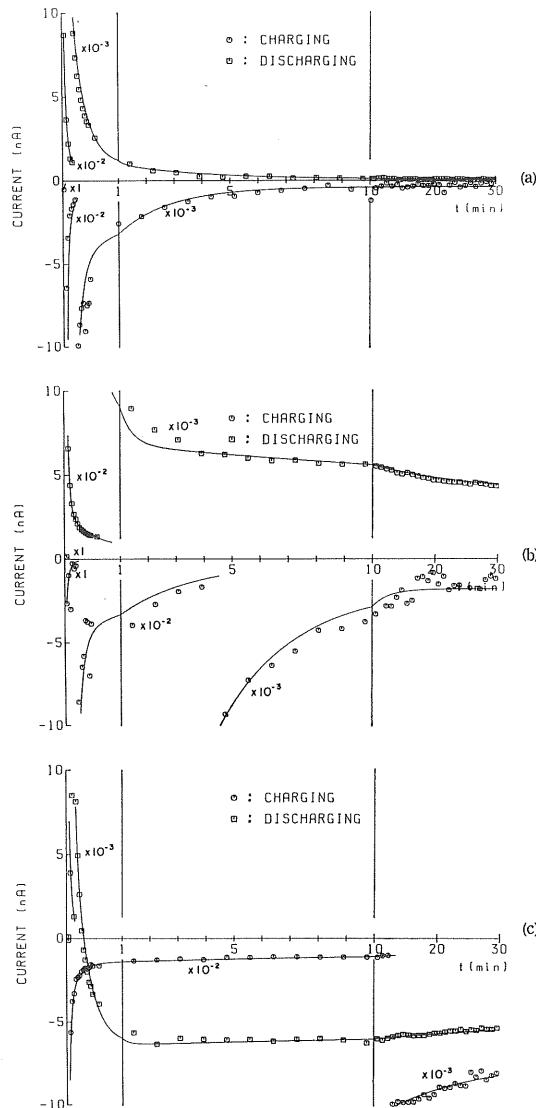


図4 s-PMMA の充、放電電流曲線
(a), (b), (c)および測定条件は図3と同じ。

Fig. 4 Charging and discharging currents of s-PMMA.

(a), (b) and (c) show the same conditions as in Fig. 3.

ある。

各図の(a)は非荷電試料についての結果であり、すべて正常電流が得られた。負コロナ荷電 α -, s-, i-PMMA の S 1 面を電流計の正入力端子側に向けて(図3(b)中の回路)測定した充、放電電流を各図の(b)に示した。この場合、 α -PMMA の充電電流に異常が認められたが、他の PMMA ではすべて正常電流が観測された。また、図3(c)中に付記した回路で S 2 面について測定し

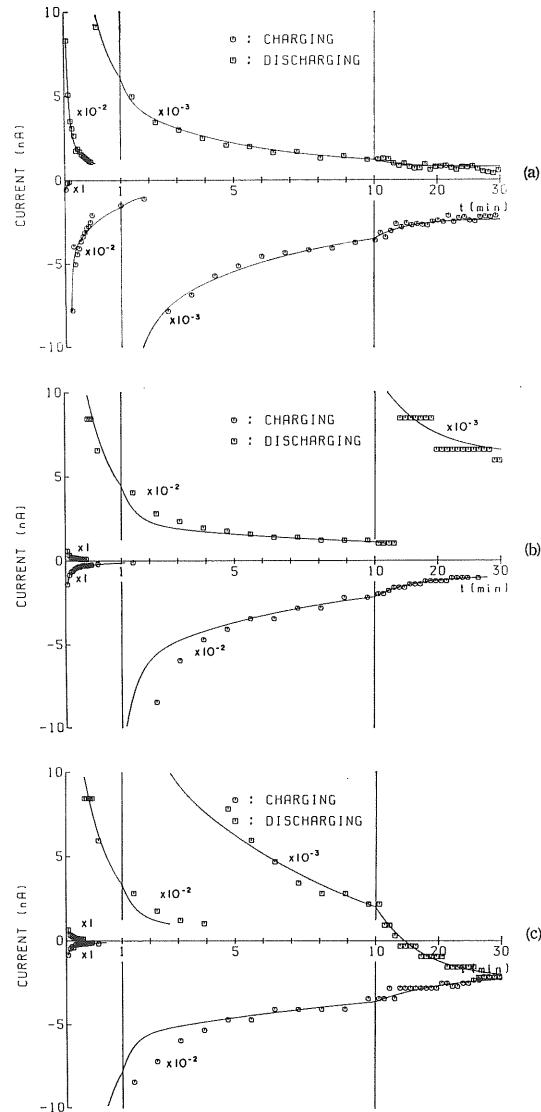


図5 i-PMMA の充、放電電流曲線
(a), (b), (c)および測定条件は図3と同じ。

Fig. 5 Charging and discharging currents of i-PMMA.

(a), (b) and (c) show the same conditions as in Fig. 3.

た充、放電電流(各図の(c))では、すべての PMMA の放電電流に異常が見られ、極性変化までの時間は i-PMMA で最も長い。どの PMMA でも荷電試料の充、放電電流値は非荷電試料の電流値より大きく、あらかじめコロナ荷電処理をすることにより可動電荷担体の数が増加する²⁷ためと考えられる。これらの傾向は、それぞれの PMMA の異なる 2 枚の薄膜について再現よく観測された。

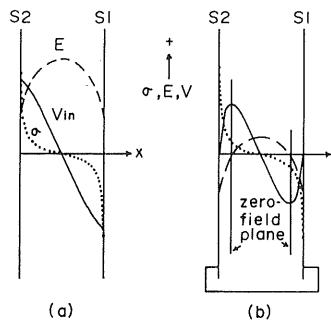


図6 コロナ荷電直後(a), 短絡状態(b)における電荷(σ), 電界(E), および電位(V)の分布

Fig. 6 Distribution of charges (σ), electric field (E) and potential (V) in the film immediately after the charging (a) and in shorted condition (b).

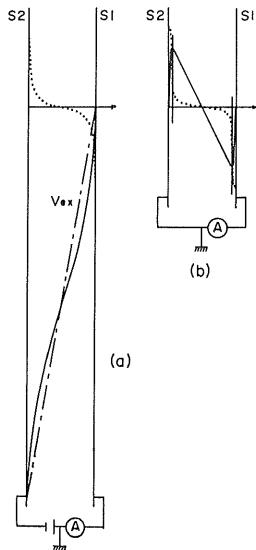


図7 荷電面の電位が裏面より高くなるように外部電圧を加えた場合の充電電流(a)と放電電流(b)測定初期の電荷および電位分布
回路は図3(c)と同じ

Fig. 7 Charge distribution and Potential curve in the film at the initial period of measurement of charging (a) and discharging (b) current when the external field was applied so that the potential of the charged surface became higher.

Measuring circuit : see Fig. 3(b).

沢らはコロナ荷電ポリエチレン薄膜について充、放電流を測定し、長時間コロナ照射を行なった場合、放電電流に異常が生ずることを認め、電位障壁に囲まれた浅い捕獲準位から電荷が熱的に解放され、それらが空間電荷の作る電界中でドリフトするというモデルで説明している²⁷⁾。この報告で得られた結果も同様に説明できる。

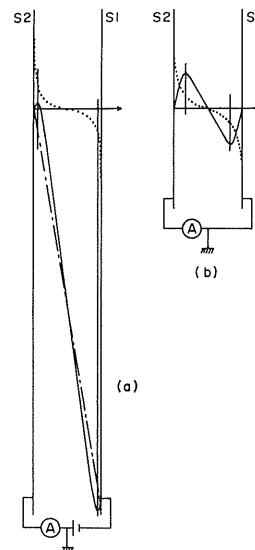


図8 裏面の電位が荷電面より高くなるように外部電圧を加えた場合の充電電流(a)と放電電流(b)測定初期の電荷および電位分布
回路は図3(c)と同じ

Fig. 8 Charge distribution and potential curve in the film at the initial period of measurement of charging (a) and discharging (b) current when the external field was applied so that the potential of the back surface became higher.

Measuring circuit : see Fig. 3(c).

それぞれの PMMA における σ^* の測定結果 (3.1) から、S 1面上の負電荷と S 2面上の正電荷の絶対値はほぼ等しく ($|\sigma_{S2}^*|/\sigma_{S1}^* \approx 1$)、対称的に減衰していることがわかる。したがって、電荷の種類、電荷分布の微細構造を無視して考えれば、コロナ荷電直後の開放状態にある薄膜中の電荷分布 (σ)、電界 (E)、電位 (V) は図 6 (a) のように表わされ、薄膜両面を短絡すれば図 6 (b) のように表面近傍には二つの電位ピークが形成され、そのピーク位置に零電界面 (zero-field plane : ZFP) が生ずる²⁹⁾。したがって、ZFP の左右に分布している電荷は基本的に反対方向へ移動する。また、電位ピークの大きさ、傾き、位置したがって ZFP の位置は、電荷分布、外部電界の存在などにより変化する。

本報告での充電電流は、図 6 (b) のような状態にある薄膜に外部電界を印加して測定したものである。3.1 に記述した σ^* の値と Gubkin の理論¹⁶⁾を用い、空間電荷により生ずる薄膜内部の電界 (E_{in}) を計算すると、 a -、 s -、 i -PMMA に対しそれぞれ 5.9, 1.5, 4.8 MV/m の値が得られた。これに対し、充、放電電流測定のため薄膜に印加された電界強度 (E_{ex}) はそれぞれ 7.1, 5.0, 5.0 MV/m である (2.3 参照)。また、使用している電極は

プロッキング電極である。以上のことと、試料中に異なるエネルギーをもつ捕獲準位が均一に分布し、捕獲された電荷の空間分布がそれぞれの捕獲準位に対して異なる²⁹⁾と仮定して、PMMAで得られた電流異常は、空間電荷の存在と内部電界の変化により生じたものと考えた。

たとえば *s*-PMMAの場合、S 1面の電位が S 2面よりも高くなるように電圧を印加 ($E_{ex}/E_{in}=3.3$) すると、薄膜内の電位は図7(a)の実線で示されるように変化し、ZFPは消失する。したがって、測定の初期にはすべての負電荷は右へ、正電荷は左へ流れ、外部回路には負電流が観測される。この過程で、電極がプロッキング電極であるため表面付近の電荷分布が大きくなり、表面近傍の捕獲準位が飽和されるような電荷分布を生ずる(図7(b))。したがって浅い捕獲準位に捕獲されている電荷の分布も表面付近で大きくなる。この状態で外部電界を取り除き薄膜を短絡すると、それぞれの表面のごく近くに電位ピークしたがってZFPが生じ、二つのZFP間に分布する浅い捕獲準位から熱的に解放された正電荷は右へ、負電荷は左へ移動し外部回路には正電流が観測される。

次に S 1面に対し S 2面の電位が高くなるように電圧を印加 ($E_{ex}/E_{in}=3.3$) すると、内部の電位は図8(a)に示したように変化し、各表面付近に小さな電位ピークを生ずる。このとき現われる二つのZFP間の正電荷は右へ、負電荷は左へ移動する。また生じた電位ピークは小さいので、表面とZFP間の電荷の一部は熱活性により電位ピークを越えて内部へ移動しうる。したがって外部回路には負の電流が観測される。この過程で内部の電荷分布は比較的大きくなり、外部印加電圧を取り除いて短絡すると比較的内部に電位ピークおよびZFPが生ずる(図8(b))。この場合は表面とZFP間の電荷と二つのZFPの電荷は互いに反対方向へ移動するが、電位ピークの大きさと位置、電位勾配、電荷の移動度などに支配されて全放電電流の形が決まる。*s*-PMMAのS 2面側の放電電流の場合、正負電荷の移動度が同程度である(表3)ので、電流の異常性は電位ピークの両側での電位勾配の違いに帰着される。すなわち、内部に比して表面付近の電荷分布が大きいため、表面、ZFP間の電位勾配が大きく、短絡直後には正、負の電荷がそれぞれの表面に向かって移動し正電流を生ずるが、時間の経過とともにZFP間のより小さな電位勾配に沿っての電荷移動が支配的になり、負電流が観測されるものと考えられる。

充、放電電流の過程は、外部電界あるいは内部電界下での電荷移動の過程であり、3.1で示した内部電界下での電荷移動(減衰)と類似している。ここでは、得られ

た電流曲線が3.1と同様に3個の指數関数の和(式(9))で表わされると仮定し、式(9)が図3、4、5に示した実験値を最もよく(中央誤差5%以下)再現するように3個の時定数(τ_i)と4個の定数(A_0, C_i)を決定した(表5)。

$$I_t/I_0 = A_0 + \sum_{i=1}^3 C_i \exp(-t/\tau_i) \quad (9)$$

表5からわかるように、各PMMAで桁の異なる3個の時定数が得られた。極性変化が生ずる場合、 A_0 か C_1 あるいは両者が負の値をとる。また、注入電荷の種類が同じと考えられるので、各PMMA間で見られる定数の値の違いは立体規則性の差を反映していると考えられる。さらに、3.1で得られた電荷減衰の最小の時定数 τ_3 (表2)と充、放電電流から求められた最大の時定数 τ_1 (表5)とが同程度の大きさであり、かつTSDCから得られた時定数とほぼ等しいことを考えると、これらの三つの電荷過程には同じ種類の分子過程が関与していると推察できる。ここでは、コロナ放電により注入された電荷が薄膜内部の電界に沿って移動するという機構で充、放電電流の挙動を説明したが、同時に内部電界下で時定数の小さな極性基の配向(3.2)も生ずると考えられる。この場合、PMMAの極性基の極性は負であり、極性基の移動方向に関しては注入された負電荷と同様な挙動を示す。それらの間の差は時定数の差として観測され、充、放電電流の場合、 τ_1 が極性基配向の時定数と考えられる。

電流の極性変化までの時間は*i*-PMMAで最も長い。これは、充、放電過程に連鎖長が大きく、かつ協同性をもつアイソタクチック連鎖の配向が関与しているためと考えられる。また、構造単位あたりの双極子能率が大きい(3.2)ため電流値に対する寄与も大きい(図5)。これに対し、シンジオタクチック連鎖の配向は、極性基が交互に結合した立体配置のため、また双極子能率が小さいので電流値にそれほど影響を与えない。*a*-PMMAではアイソタクチックおよびヘテロタクチック連鎖を多く含むため、その電流値への寄与は比較的大きい。

4. おわりに

負コロナ荷電立体規則性PMMA薄膜について電荷減衰、TSDC、充、放電電流を測定した結果、これらの電荷の挙動は分子鎖中の極性基の立体配置に影響されることが明らかになった。とくに*s*-PMMAの帶電量、充、放電電流およびTSDCの電流値は*a*、*i*-PMMAに比して小さく、主鎖に対し極性基が交互に配列している構造と関係あるものと考えられる。またこれらの電荷過程にはPMMA主鎖中のアイソタクチック連鎖の配向が寄与

表5 充、放電電流の時間依存性を表わす定数 (τ_i : s)Table 5 Constants which represent time dependence of charging and discharging currents (τ_i : s).

		A_0	C_1	τ_1	C_2	τ_2	C_3	τ_3
<i>a</i> -PMMA								
uncharged	CH	0.040	0.10	199	0.23	32	0.62	4.4
	DI	0.026	0.097	238	0.35	28	0.53	6.5
S1	CH	-0.0009	0.066	168	0.31	32	0.63	3.4
	DI	0.059	0.060	352	0.32	29	0.56	3.1
S2	CH	0.093	0.22	820	0.16	69	0.52	2.6
	DI	0.90	-0.99	695	0.20	21	0.89	2.5
<i>s</i> -PMMA								
uncharged	CH	0.00074	0.0093	109	0.12	6.3	0.87	1.4
	DI	0.00079	0.014	186	0.19	14	0.79	2.1
S1	CH	0.00067	0.017	159	0.19	5.9	0.79	2.1
	DI	0.027	0.021	960	0.15	26	0.80	2.2
S2	CH	0.064	0.059	833	0.20	11	0.68	2.2
	DI	-0.048	-0.015	1,730	0.19	15	0.87	2.3
<i>i</i> -PMMA								
uncharged	CH	0.0043	0.015	299	0.072	34	0.91	1.9
	DI	0.0094	0.058	246	0.24	23	0.70	3.0
S1	CH	0.0066	0.043	370	0.33	27	0.62	2.4
	DI	0.010	0.031	447	0.26	30	0.69	2.7
S2	CH	0.024	0.047	648	0.27	24	0.66	2.3
	DI	-0.0035	0.026	439	0.24	29	0.74	2.3

CH : Charging process, DI : Discharging process

している。

図3～5に見られるように、S2面について測定した放電電流はすべてのPMMAで異常性を示し、充電電流は正常であった。しかし、*a*-PMMAのS1面については充電電流に異常性が観測され、放電電流は正常であった。このような充電電流の異常性は、負コロナ荷電PVC薄膜で同様に測定されたS2面でも観測されている³⁰⁾。

それぞれのPMMA非荷電薄膜の充、放電電流測定から得られた3個の時定数の値(表5)は、相当するPMMAの電気歪の時間依存性から得られた時定数(*a*-PMMAで $\tau_2=30\pm 10$ 秒, $\tau_3=1.2\pm 0.3$ 秒, *s*-PMMAで $\tau_1=140\pm 40$ 秒, $\tau_2=30\pm 10$ 秒, $\tau_3=1.5\pm 0.3$ 秒, *i*-PMMAで $\tau_1=140\pm 20$ 秒, $\tau_2=40\pm 10$ 秒, $\tau_3=4\pm 2$ 秒)³¹⁾と大きさがほぼ等しい。このことは、充、放電電流と電気歪に同じ機構の電荷過程が寄与していることを示す。

参考文献

- D.K. Davies : J. Phys. D, 2 (1969) 1533
- I. Shinohara, F. Yamamoto, H. Anzai and S. Endo : J. Electrostat., 2 (1976) 99
- 静電気学会編：静電気ハンドブック、オーム社、東京(1981)
- K. Ohara and G. Rehage : Colloid Polym. Sci., 259 (1981) 318
- J. van Turnhout : Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Elsevier, Amsterdam (1975)
- 石井孝明、池崎和男：静電気学会講演論文集'85, p. 324, 静電気学会(1985)
- 大原啓司：静電気学会誌, 7 (1983) 50
- K. Ohara : J. Electrostat., 15 (1984) 249
- K. Ohara : J. Electrostat., 18 (1986) 179
- M.M. Perlman and J.-L. Meunier : J. Appl. Phys., 36 (1965) 420
- 佐々木寛治、藤野 澄：高分子論文集, 32 (1975) 349
- J.C. Gibbings : J. Electrostat., 1 (1975) 187

- 13) M. Campos and J.A. Giacometti : *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 4546
- 14) D.K. Davies : *J. Phys. D.*, **5** (1972) 162
- 15) M.M. Perlman, J.J. Sonnonstine and J.A. St. Pierre : *J. Appl. Phys.*, **46** (1976) 5016
- 16) A.N. Gubkin : *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **2** (1958) 1813
- 17) G.M. Sessler and J.E. West : *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 3480
- 18) L. Brehmer, M. Pinnow, M. Kornelson and H. von Berlepsch : *J. Electrostat.*, **14** (1983) 19
- 19) T. Mizutani and M. Ieda : *J. Phys. D*, **12** (1979) 291
- 20) B. Gross, G.M. Sessler and J.E. West : *Appl. Phys. Lett.*, **34** (1979) 555
- 21) H.T.M. Haenen : *J. Electrostat.*, **1** (1975) 173
- 22) J. van Turnhout : *Polym. J.*, **2** (1972) 173
- 23) J. Vanderschueren : *J. Electrostat.*, **3** (1977) 155
- 24) 高松俊昭, 深田栄一, 奥山哲生, 篠原 功 : 高分子論文集, **36** (1979) 667
- 25) C. Bucci and R. Fieschi : *Phys. Rev.*, **148** (1966) 816
- 26) B. Gross : *Electrets*, ed. G.M. Sessler, p. 225, Springer-Verlag, Berlin (1980)
- 27) G. Sawa, D.C. Lee and M. Ieda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14** (1975) 643
- 28) M. Onoda, H. Nakayama and K. Amakawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** (1980) 381
- 29) J. Lindmayer : *J. Appl. Phys.*, **36** (1965) 196
- 30) 大原啓司 : 静電気学会講演論文集 '85, p. 100, 静電気学会 (1985)
- 31) K. Ohara, M. Hennecke and J. Fuhrmann : *Colloid Polym. Sci.*, **260** (1982) 164
- 32) 中島章夫, 細野正夫 : 高分子の分子物性(上), p. 283, 化学同人, 東京 (1969)